シリコーン油のフライ油劣化防止作用

薄木理一郎*・木村俊明*・金田尚志*

The Effect of Silicone Oil on the Thermal Deterioration of Frying Oil

RIICHIRO USUKI*, TOSHIAKI KIMURA* and TAKASHI KANEDA*

It is known that silicone oil(SO) has a protective effect on the thermal deterioration of frying oil. However, little knowledge has been obtained of the mechanism of this effect. To know effect of SO, soybean oil with SO was heated. Heated oils were fractionated into 3 fractions by column chromatography and the chemical characteristics of each fraction were determined. The results indicated that all the SOs used for the experiments showed some effects, especially 20 and 200 c/s silicone oils added at 10 ppm to frying oils, showed better effect than other SOs. Any fraction separated from SO-added oil was not oxidized as much as control oil. But from these results, the authors notice that it is rather difficult to find out an specificity about the effect of SO on the stability of frying oils.

(Received Oct. 14, 1977)

シリコーン油(以下 SO と略す)の消泡効果は従来から知られており、食品添加物としての使用が認められている。SO はフライ油の熱重合を抑制する作用のあることが古くから報告されていた¹⁾が、その後重合だけでなく熱酸化防止作用を有することが経験的に知られるようになった。そのため市販天ぷら油には 2 ppm 程度の SO を添加するが多い。

しかし、SO のフライ油劣化防止効果がいかなる作用機構によるかについては諸説があり未だ明かでない。すなわち、油面への SO の単分子膜形成による油と空気との接触遮断^{1)~3)}、フライ油の撥水性増大⁴⁾、揚げなべ材質の活性表面被覆⁴⁾などの推測がなされているが、いずれも食用油と SO の関係を実験的に証明したものではない。

また一口に SO といっても重合度、置換基の異なるものなど多くの種類がある。さらに濃度によって効果が異なり、数 10 ppm を越えて添加すると効果が減ずるとされている²⁾⁴⁾がこのことについても実験データをふく

む報告はない。

そこで著者らは最も効果ある SO の重合度(粘度)と濃度を決定すると共に、SO 添加フライ油の性状から SO のフライ油劣化防止作用の機構を明かにせんとして以下の実験を行った。

実験方法

1. シリコーン油の添加

半井化学製およびシグマ社製 dimethylpolysiloxane をヘキサンに溶解し、抗酸化剤および SO 無添加の大豆白絞油に種々の濃度で添加した。

2. 各種添加濃度における加熱試験

一般に食品添加物としては 100~350 センチストークス(c/s)の SO が使われているため、この範囲内に入る 200 c/s のものを用い、最適添加濃度について検討した。すなわち、大豆油 200 g に SO; 1, 5, 10, 20 および 30 ppm 添加したものを 500 ml 三角フラスコにとり、無添加大豆油を対照として 180℃, 16 時間通気加

* 東北大学農学部食糧化学科(仙台市堤通雨宮町 1-1)

Department of Food Chemistry, Faculty of Agriculture, Tohoku University.
Amamiyamachi-Tsutsumidori, Sendai

熱した。通気は流量のほぼ等しい Pasteur capillary pipette と Air Pump を用い、装置の都合上、二回に分けて実験した。

このようにして調製した加熱油の酸価、カルボニル価⁵⁾、平均分子量および着色度を測定した。

3. 各種重合度のシリコン油による加熱試験

粘度 20, 1000, 12500 c/s のシグマ社製 SO を 10 ppm 添加して 2. と同様の加熱試験を行い、SO の重合度の差による添加効果の差の有無を検討した。

4. フライ試験

SO の添加効果が実際のフライ時にもみられるかどうかを知るためじゃがいものフライ試験を行った。大豆油 2 kg を直径 22 cm、高さ 12 cm のホーロー鍋に入れ、180℃で 10 時間揚げた。じゃがいも（水分 76%）はポテトチップ程度に薄く切り、1 時間に 700 g の割合で計 7 kg をフライした。試験は SO を 5, 10, 20 ppm 添加した油および無添加油の 4 種について行った。

5. 加熱油およびフライ油の分画

重合物の構造や性状が SO によって差異が生じるか否かを知るため、10 ppm 添加加熱油、10 ppm 添加フライ油、無添加加熱油および無添加フライ油の 4 種類についてケイ酸カラムクロマトグラフィーを行った。太田らの実験⁶⁾に準じ、15%および 60%イソプロピルエーテル含有 *n*-ヘキサン、エチルエーテルの 3 種溶媒にて展開し、未変化トリグリセリド、重合物、二次酸化生成物と思われる 3 区分に分画した。各フラクションの酸価（比色法⁷⁾より換算）、ヨウ素価、ケン化価、カルボニル価、水酸基量⁸⁾、共役ジェン量⁹⁾、平均分子量を測定した。

結果と考察

1. 各種添加濃度による加熱試験

SO、0~10 ppm 添加時の加熱試験結果を Table 1 Expt. I に示したが、いずれの濃度にも添加効果が認められた。重合阻止効果は 5 ppm 以上の添加において認められたが、特に SO に油の着色抑制効果のあることが初めて明らかとなった。

添加量をさらに増した実験（Table 1 Expt. II）では、酸価の差は認められなかったが、カルボニル価および平均分子量から添加効果は明らかである。しかし 10 ppm 以上では効果の増大は認めがたく、このような実験条件下では 10 ppm 添加が最適のように思われた。

日本の食品衛生法は 50 ppm まで消泡剤としての使用を許可しているが、米国では 10 ppm を越えてはならない¹⁰⁾とされており、添加 SO のかなりの部分が揚げ種に

Table 1. Chemical characteristics of heated oil with or without silicone oil

Level of silicone oil		A.V.	CO.V.*	MMW**	O.D.***
Expt. I	0 ppm	0.50	290	1042	0.414
	1	0.48	196	1030	0.252
	5	0.48	192	998	0.368
	10	0.34	199	952	0.275
Expt. II	0	0.65	177	1053	0.490
	10	0.67	127	946	0.096
	20	0.41	128	977	0.469
	30	0.65	115	981	0.233

* Meq/kg

** Mean molecular weight

*** Optical density was measured at 460 nm in Expt. I, and at 450 nm in Expt. II.

吸着される³⁾ことから、食品衛生的にみても高濃度 SO 添加は望ましくないといえる。富田⁴⁾は「添加量は 1ppm 前後が適当で、多過ぎると逆効果をきたす」と報告しているが、Sims ら²⁾も 1 ppm を、FREEMAN ら³⁾は 2 ppm 以下を推奨している。添加効果は添加方法、加熱条件（時間、温度、通気や水分の有無、揚げ種）によって異なると思われるが、1~10 ppm の間であれば一応の添加効果を生ずると考えられた。

2. 各種重合度のシリコン油による加熱試験

Table 2 に示したように、3 種の SO 中、20 c/s に比較的那効果を認めたが、1000 および 12500 c/s にはほとんど効果がなく、特に重合阻止作用は全然認められなかった。200 c/s のデータは Table 1 のもので単純な比較はできないが、20 c/s と同程度の効果があるように思われた。

重合度が増すと油に対する SO の溶解度が減るので、高重合度 SO の添加濃度を変えた場合、効果がどう変わ

Table 2. Relationship between the characteristics of heated oil and the viscosity of silicone oil added

Viscosity	A.V.	CO.V.	MMW	O.D.*
0 c/s	0.43	204	1039	0.429
20	0.52	151	952	0.157
1000	0.34	173	1037	0.440
12500	0.44	166	1008	0.211
(200	0.67	127	946	—)

* at 470 nm

るかわからないが、食品添加物として用いられている SO は 100~350 c/s なので、やはり 200 c/s の SO の使用が適当と考える。

Table 3. Chemical characteristics of potato fried oil with or without silicone oil

Concentration of silicone oil	A.V.	CO.V.	MMW	O.D.*
0 ppm	0.14	36.7	876	0.461
5	0.12	13.6	868	0.236
10	0.12	13.6	856	0.207
20	0.12	15.1	871	0.186

* at 430 nm

3. フライ試験

加熱終了の 10 時間に近い油でフライしたポテトチップは着色も強く、べとついてもはや商品価値のないものであったが、Table 3 に示すごとく、油の劣化はそれ程進行していなかった。そのため SO 添加による差異は大きくなかったが、10 ppm 添加ではやや良好な傾向を示し、揚げ種のない場合 (Table 1) と同様であった。

4. 加熱油およびフライ油のケイ酸カラムによる分画

Table 4 に 10 ppm 添加 (+SO) 加熱油の分画区分の各特数値を無添加 (-SO) 加熱油のそれと比較して示した。添加油は無添加油に比べて未変化トリグリセリドである Fr. 1 の量が 15.2% も多く、逆にポリマーおよび極性物質を含む Fr. 3 が非常に少ない。この結果は他の特数値とよく相関しており、特に酸価、ヨウ素価、カルボニル価、平均分子量に顕著な差異が認められた。

じゃがいもフライ油についても同様の分画を行った (Table 5) が、加熱油よりも着色の程度がやや強いにもかかわらず、あまり熱酸化が進行していなかったため、Fr. 2, Fr. 3 の収量は少なく測定不能の項目を生じた。しかし各区分共に SO の添加効果が認められ、差は小さいがその傾向は加熱油の場合と同様であった。

本実験は「官能基の指標となりうる諸特数中、一つの分画区分でも添加による顕著な差異が認められれば、SO の作用機序の解明のための示唆を与えるのではないか」との発想で行ったものだが、加熱油、フライ油共に、また各分画区分共に、測定特数の全般にわたり添加効果が認められた。このことは SO の効果が単に「重合を阻止する」とか「加水分解を抑制する」とかいう単純な働きをしているのではなく、一種の抗酸化剤ともいえる効果を有することを示している。

SO が油表面に単分子膜を形成して空気と油の接触を遮断するという単分子膜説は多くの研究者によって支持されているが、SO の酸素透過率が油のそれより大きいこと¹¹⁾や溶存酸素量が SO 添加の場合の方が高いこと¹²⁾などから疑問が生じる。本実験のように強力に通気攪拌した際には静置加熱の場合と状態が異ってくるのではないかと考えられる。そこで SO の撥水性が問題となってくる。太田ら¹²⁾は SO の添加油の水分含量を加熱時間とともに追っているが、添加油が無添加油に比べてはるかに水分含量が少ないことを明かにしている。この影響はフライ時に大きく現れると思われ、揚げ油の加水分解を減少させると同時に、揚げ種より生じた水蒸気が一種の不活性ガスとなって油面を覆い、酸素濃度を低下させ、その結果揚げ油の熱酸化を遅らせる¹³⁾ことが考えられる。

Table 4. Chemical characteristics of three fractions separated from thermally oxidized oils with or without silicone oil at 10 ppm level.

	Oil before separation		Fr. 1		Fr. 2		Fr. 3	
	-SO	+SO	-SO	+SO	-SO	+SO	-SO	+SO
Yield (%)			45.9	61.1	20.5	20.6	32.5	18.3
Appearance	Orange	Yellow	Colorless	Colorless	Yellow	Yellow	Reddish orange	Reddish orange
A.V.	1.12	0.72	0.14	0.07	1.10	1.23	3.32	5.03
S.V.	199	191	182	182	197	194	211	211
I.V.	107	115	116	124	107	108	95	73
Hydroxyl (%)	0.56	0.49	0.03	0.08	0.44	0.68	1.23	1.81
CO.V.	177	127	3.4	3.3	240	220	517	284
Conjugated diene (%)	3.99	3.47	0.55	0.43	7.47	9.75	6.80	5.97
MMW	1053	946	880	860	1216	1194	1611	1359

* Three fractions were obtained by silicic acid column chromatography⁶⁾.

Table 5. Chemical characteristics of three fractions separated from potato fried oils with or without silicone oil at 10 ppm level.

	Oil before separation		Fr. 1		Fr. 2		Fr. 3	
	-SO	+SO	-SO	+SO	-SO	+SO	-SO	+SO
Yield (%)			83.5	90.4	12.6	6.7	3.6	2.7
Appearance	Orange	Yellowish orange	Light yellow	Light yellow	Yellowish Orange	Orange	Reddish orange	Reddish orange
A. V.	0.42	0.29	0.12	0.11	2.63	3.47	—	—
S. V.	192	190	184	184	—	—	—	—
I. V.	119	128	128	131	117	112	113	—
Hydroxyl (%)	0.20	0.21	0	0.04	0.73	0.86	5.24	2.70
CO. V.	36.7	13.6	2.1	2.3	229	192	493	358
Conjugated diene (%)	1.67	1.00	0.68	0.64	9.07	6.84	6.28	5.45
MMW	876	856	857	846	1033	922	1078	971

FREEMAN³⁾や ROCK¹⁴⁾は SO が油の対流を抑止して酸化を抑えていると述べている。これら SO の作用についての諸説は各々の実験について一応妥当な説明といえる。しかし SO の作用は一つの説明では包括できない多様性をもっており、種々の加熱条件の中でさまざまに働き、全体として熱酸化を抑えていると考えるのが妥当でないかと思う。

要 約

シリコン油 (SO) の示すフライ油劣化防止効果の作用機構を知る目的で SO を大豆油に添加、添加濃度、重合度 (粘度)、加熱油の性状について検討し、つぎの結果を得た。

(1) 180℃での通気加熱、およびじゃがいもフライ時とも、添加濃度は 10 ppm が適当と思われた。

(2) 20, 200, 1000, 12500 センチストークス (c/s) の 4 種の SO 中、20 および 200 c/s の両者により大きな効果を認めた。

(3) 加熱油およびフライ油をケイ酸カラムクロマトで分画し、その特数を各々の無添加油の分画区分と比較したところ、各区分とも酸化の遅延を表わす特数値を示していたが、特に SO 添加による顕著な変化は認めがたかった。これまでいわれている SO の種々の作用が各々に働き、全体として熱酸化を抑えているように思われた。

文 献

- MARTIN, J. B.: U. S. Patent, 2,634,213 (1953).
- SIMS, R. J., FIORITI, J. A., and KANUK, M. J.: *Lipids*, 8, 337 (1973).
- FREEMAN, I. P., PADLEY, F. B., and SHEPPARD, W. L.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 50, 101 (1973).
- 富田 盛: 油化学, 23, 333 (1974).
- 熊沢 恒・大山 保: 油化学, 14, 167 (1965).
- 太田静行・岩田直樹・向井 明・森田昌治: 油化学, 13, 595 (1964).
- DUNCOMBE, W. G.: *Biochem. J.*, 88, 7 (1963).
- 有機微量分析研究懇談会編: 有機微量分析 (南江堂), p. 452 (1969).
- 日本油化学協会編: 基準油脂分析試験法 (朝倉書店), p. 180 (1966).
- U. S. Amendment Published in the Federal Register, December 2, 34 F.R., 1973.
- 太田静行・日下兵衛: 第 13 回油化学討論会予稿集, p. 68 (1974).
- 太田静行・日下兵衛・飛松尚孝: 第 14 回油化学討論会予稿集 p. 34 (1976).
- PELED, M., GUTFINGER, T., and LETAN, A.: *J. Sci. Food Agric.*, 26, 1655 (1975).
- ROCK, S. P., FISHER, L., and ROTH, H.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 44, 102A (1967).

[昭和 52 年 10 月 14 日受理]